

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/039805 A1(51)国際特許分類:
C09K 11/06, H05B 33/14

C07D 471/04,

(21)国際出願番号:
PCT/JP2003/013598(22)国際出願日:
2003年10月24日 (24.10.2003)(25)国際出願の言語:
日本語(26)国際公開の言語:
日本語(30)優先権データ:
特願 2002-315110
2002年10月29日 (29.10.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): ヒロセエンジニアリング株式会社 (HIROSE ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒146-0092 東京都 大田区 下丸子二丁目14番8号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 仲矢 忠雄 (NAKAYA,Tadao) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都 文京区 本郷二丁目 3-16 コータス弓町 402 号 Tokyo (JP). 池田 厚 (IKEDA,Atsushi) [JP/JP]; 〒252-0816 神奈川県 藤沢市 遠藤 942-1 サンハイム大辻 202 号 Kanagawa (JP). 須藤 尚 (SUDO,Hisashi) [JP/JP]; 〒252-0813 神奈川県 藤沢市 亀井野 3-29-2 スカイハイツ湘南 103 Kanagawa (JP).

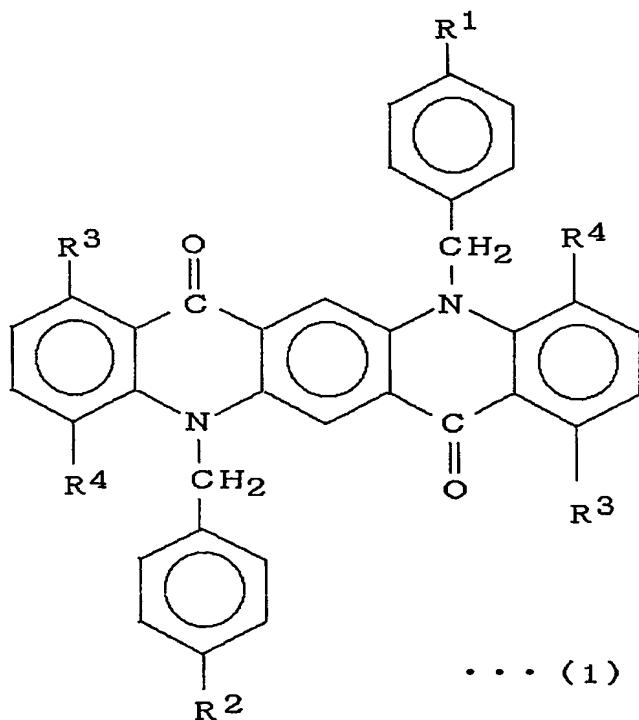
(74)代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA,Naoki); 〒151-0053 東京都 渋谷区 代々木2-21-10 代々木パレス4F Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

[統葉有]

(54)Title: WHITE ORGANIC FLUORESCENT COMPOUND

(54)発明の名称: 白色有機蛍光化合物



(57)Abstract: A fluorescent compound which can emit white light although it is a single compound, and which has fastness and weatherability. It is a compound having the following structure, which has a quinacridone skeleton.

WO 2004/039805 A1

[統葉有]

BEST AVAILABLE COPY



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

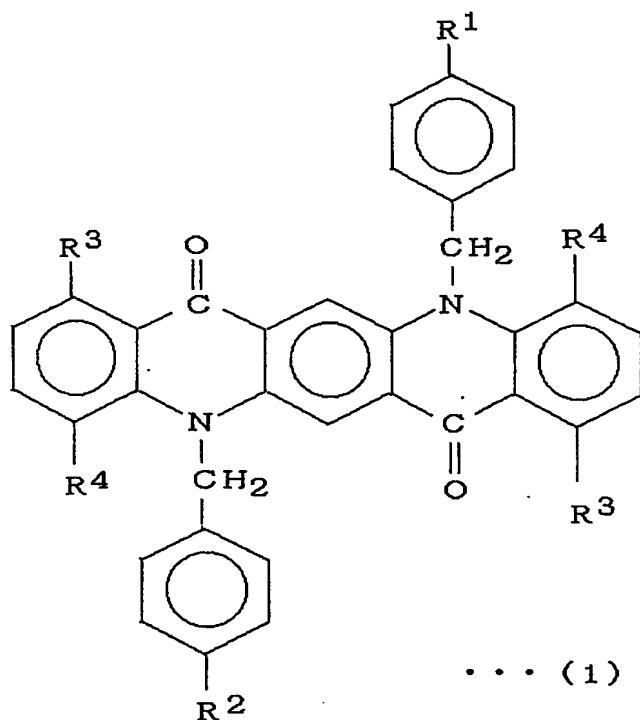
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、単一化合物でありながら、白色発光可能な、堅牢で耐候性のある発光化合物を提供することを目的とし、キナクリドン骨格を有する下記構造の化合物である。



明細書

白色有機蛍光化合物

技術分野

この発明は白色有機蛍光化合物に関し、さらに詳しくは、キナクリドン骨格を有することにより堅牢であり、加工性が良好で、大きな輝度で白色発光する白色有機蛍光化合物に関する。

背景技術

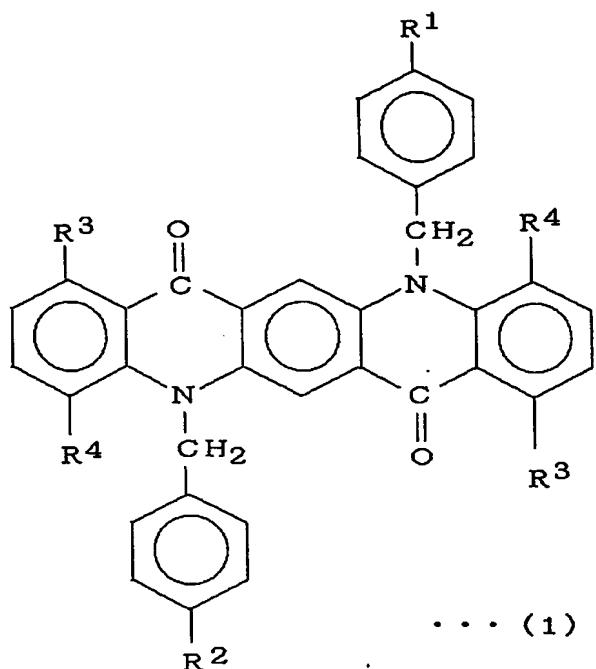
有機EL素子は、従来、R、G、及びBの三原色それぞれを発光させる素子及び白色発光素子を中心に開発が進められてきた。白色発光は、赤発光の化合物、青発光の化合物及び緑発光の化合物や複数の発光化合物を混色して白色発光を実現するものであった。

しかしながら、単一化合物で白色蛍光を発する化合物は、殆ど知られていない。

この発明の目的は、白色に発光可能な、例えば有機EL素子に利用可能な、单一化合物である白色有機蛍光化合物を提供することにある。この発明の他の目的は、有機EL素子等を始めとする各種の白色発光体に利用可能な白色有機蛍光化合物を提供することにある。この目的を達成するために銳意研究した結果、従来においてはR、G、Bの三原色色素及び複数の色素を発光させ、これらを混色することにより白色発光を実現した。この発明においては、白色発光が可能な单一蛍光新化合物を合成し、高輝度、高純度白色及び高寿命EL素子として機能することを示すものである。

発明の開示

前記課題を解決するための手段は、式(1)で示される白色有機蛍光化合物である。



(但し、 R^1 及び R^2 は、アルキル基又はアルコキシ基を示し、互いに同一であつても相違しても良い。 R^3 及び R^4 は、アルキル基を示し、互いに同一であつても相違しても良い。)

前記式(1)で示される化合物の中でも、式(1)における前記 R^1 及び R^2 が炭素数1～5の低級アルキル基であり、前記 R^3 及び R^4 が、炭素数1～5の低級アルキル基又は炭素数1～5の低級アルコキシ基である白色有機蛍光化合物が好適である。

図面の簡単な説明

図1は、この発明に係わる一例としての発光素子を示す説明図である。

図2は、この発明に係わる他の例としての発光素子を示す説明図である。

図3は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

図4は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

図5は、実施例1で合成された式(10)で示される固体のIRチャート図である。

図6は、実施例1で合成された式(10)で示される固体のNMRチャート図である。

図7は、実施例1で合成された式(11)で示される固体のIRチャート図である。

図8は、実施例1で合成された式(11)で示される固体のNMRチャート図である。

図9は、実施例1で合成されたメチルベンジル化体のIRチャート図である。

図10は、実施例1で合成されたメチルベンジル化体のNMRチャート図である。

。

図11は、実施例1で合成された目的化合物のIRチャート図である。

図12は、実施例1で合成された目的化合物のNMRチャート図である。

図13は、実施例1で合成された目的化合物の蛍光発光スペクトルチャート図である。

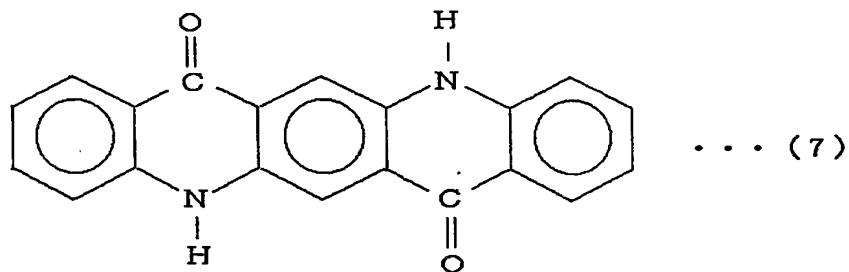
図14は、実施例2で合成された目的化合物のIRチャート図である。

図15は、実施例2で合成された目的化合物のNMRチャート図である。

図16は、実施例2で合成された目的化合物の蛍光発光スペクトルチャート図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明に係る式(1)で示される白色有機蛍光化合物はいずれも、式(7)で示されるキナクリドン骨格を有する。



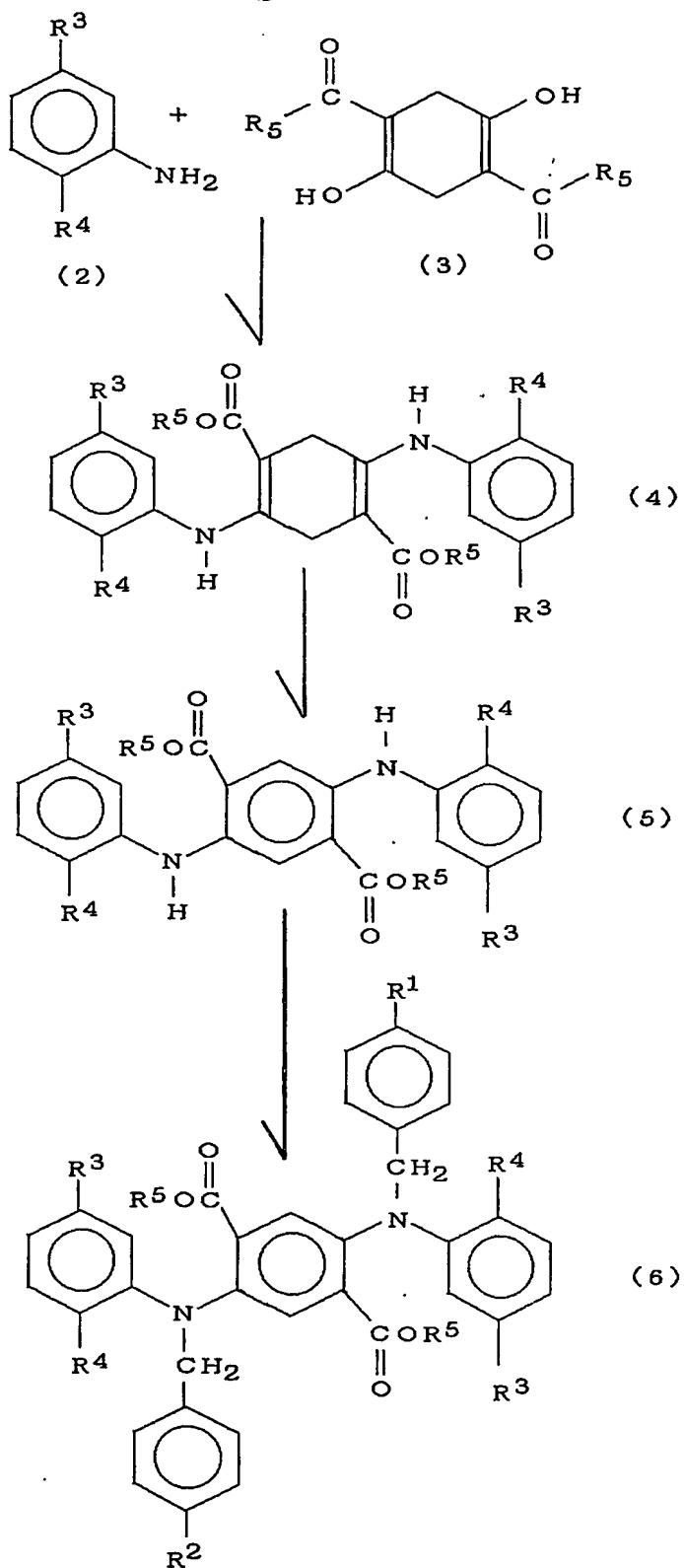
前記式(7)で示される化合物は、キナクリドン又はピグメントバイオレット19と称される顔料として周知である。このキナクリドンは、例えばジエチルスクシニルスクシナートとアニリンとを主原料として、例えば縮合、閉環、酸化を行って合成される。キナクリドン自体は、堅牢性、耐候性及び耐熱性に優れる。

したがって、式(1)で示される本発明に係る白色有機蛍光化合物も、堅牢性、耐候性、耐光性及び耐熱性に優れる。

式(1)において、R¹及びR²は、アルキル基又はアルコキシ基を示し、互いに同一であっても相違しても良い。好適なアルキル基としては炭素数が1～5の低級アルキル基を挙げることができ、R¹及びR²が低級アルキル基である場合、その具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。また、R¹及びR²が低級アルコキシ基である場合、その具体例として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等を挙げることができる。R¹及びR²は同一であってもまた相違していてもよいが、同一であるのが好ましい。

式(1)において、R³及びR⁴は、アルキル基を示し、互いに同一であっても相違していても良い。R³及びR⁴の好適例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。

式(1)で示される白色有機蛍光化合物は、例えば、以下の反応式に従って製造することができる。



上記式中、R¹、R²、R³ 及びR⁴ は前記と同様の意味を有する。R⁵ は、アルキル基を示し、好適には炭素数1～3のアルキル基を示す。

上記の反応式において、先ず、先ず式(2)で示される2, 5-ジアルキルアリリンと式(3)で示される1, 4-ジメトキシカルボニル-2, 5-ジヒドロキシ-シクロヘキサジエン-1, 4とを反応させて式(4)で示されるジアミン化合物を得る。このときの反応は、アルコール等の溶媒中で、例えば酢酸の存在下に、加熱することにより、容易に進行する。

前記式(4)で示されるジアミン化合物は硫酸の存在下に加熱することにより容易に脱水素し、芳香化されて式(5)で示されるジアミノベンゼン化合物を製造する。加熱温度は、溶媒の沸点以下の温度で充分である。反応時間は、0. 5時間から数時間である。

次いで、前記式(5)で示されるジアミノベンゼン化合物における窒素原子をアルキル化する。アルキル化剤は、R¹ (又はR²) -C₆H₅-CH₂X (但し、Xは塩素原子等のハロゲン原子を示す。) である。このアルキル化剤におけるR¹及びR²は前記と同様の意味を示す。アルキル化反応は、DMF等の極性溶媒中で極性溶媒の沸点以下の温度に加熱することにより、進行する。

式(5)で示されるジアミノベンゼン化合物は、ジクロロベンゼン等の極性溶媒中で、p-トルエンスルホン酸等の脱水剤の存在下に、加熱することにより閉環して式(1)で示されるキナクリドン骨格を有するこの発明に係る白色有機蛍光化合物が製造される。

この発明に係る白色有機蛍光化合物は、キナクリドン骨格における窒素原子にアルキル (又はアルコキシ) ベンジル基が結合し、カルボニル基及び窒素原子が結合する異節環に隣接するとともに中心位置のベンゼンとは反対側に位置するベンゼン

環に、二つのアルキル基が結合するという、特異な分子構造を有する。窒素原子に結合するアルキル（又はアルコキシ）ベンジル基は、この白色有機蛍光化合物における赤色発光に寄与する。一方、前記ベンゼン環に結合する二つのアルキル基は、青色発光に寄与する。この青発光への寄与は、分子容の大きなアルキル基であるほど大きい。したがって、キナクリドン骨格に起因する緑発光と前記ベンゼン環に結合する二つのアルキル基による青発光と窒素原子に結合するアルキル（又はアルコキシ）ベンジル基に起因する赤発光とが、外部から電磁波エネルギーの付与により一つの分子において同時に生じるので、人間の目において白色発光と認識されるのである。

この発明に係る白色有機蛍光化合物は、400～650 nmの領域で、青、緑及び赤の蛍光ピークを有することにより、白色発光可能な有機EL素子に利用することができる。

図1は、一層型有機EL素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、この発明に係る白色有機蛍光化合物を含有するフィルムである発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。

図1に示される発光素子は、その発光層3としてこの発明に係る白色有機蛍光化合物含有のフィルムを有していると、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、白色有機蛍光化合物による白色に発光する。また、発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

図1に示される発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例え

ば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面発光素子、及び大面積天井面発光素子等の面状発光照明装置とすることができます。つまり、この発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの発光素子により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々な光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、白色有機蛍光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができます。

また、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができます。

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。

発光層3は、この発明に係る白色有機蛍光化合物を含有するフィルム状乃至シート状に構成することができる。

発光層3の厚みは、通常30～500nm、好ましくは100～300nmであ

る。白色有機蛍光化合物含有のフィルム乃至シートの厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、その厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

白色有機蛍光化合物含有のフィルム乃至シートは、前記白色有機蛍光化合物を適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えはスピンドルキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。また、白色有機蛍光化合物の粉末を電極間に挟んで溶融圧着することにより、発光層3を形成することもできる。

前記電極層4は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることがある。好適な電極層4はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層4は、例えば基板1の上に形成された前記発光層3を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル(Cz-TPD)を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA(4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えは酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機EL素

子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

次にこの発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a, 3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。

図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは白色有機蛍光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、DPVBi層である。このDPVBi層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、並びに2,5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(A1q3)、ベンゾキノリノ

一ルベリリウム錯体（ $B_{e b q} 2$ ）等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

図2における発光素子Bでは、電子輸送層6はA1q3を含有する。

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。

図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様に作用し、発光する。したがって、図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様の用途を有する。

図3に、この発明に係る発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図3に示される発光素子Cは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層8及び電極層4をこの順に積層してなる。

この図3に示す発光素子Cは前記発光素子Bと同様である。

図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

前記図1～4に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る白色有機蛍光化合物で形成された電子輸送性発光層とを積層して成る

二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における白色有機蛍光化合物と電子輸送性物質とを用いて形成された電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る白色有機蛍光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係る白色有機蛍光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されていてもよく、特に、ルブレンとA1q3とが含有されていてもよい。

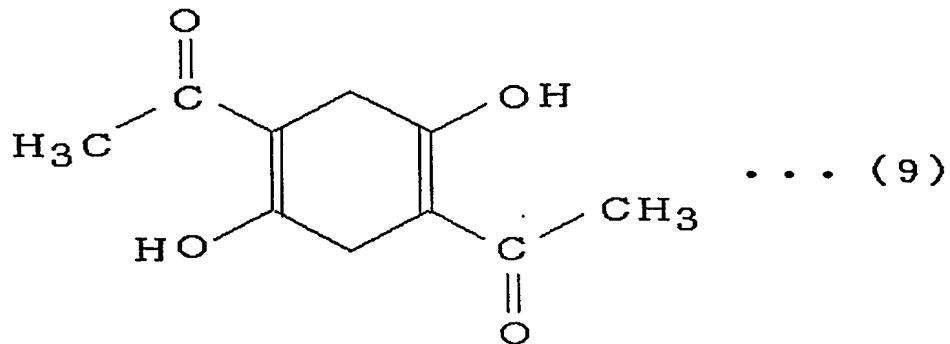
この発明に係る白色有機蛍光化合物を利用した有機EL素子は、例えば一般に直流駆動型の素子として使用することができ、また、パルス駆動型の素子及び交流駆動型の素子としても使用することができる。

この発明に係る白色有機蛍光化合物は、更に、モノクロディスプレイ、カラーディスプレイ等のディスプレイ分野、ライトサイン、直視型サイン、間接照明、LCD用バックライト等の照明分野にも使用される。

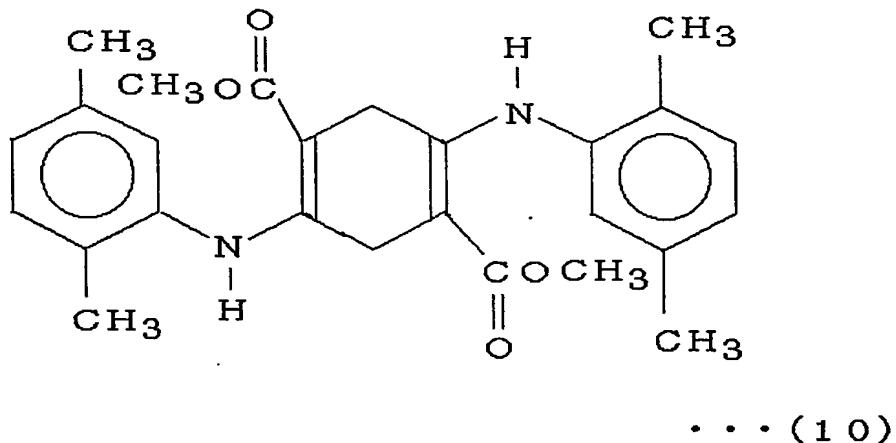
（実施例1）

2, 5-ジメチルアニリン20gと式(9)で示される2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ジメトキシカルボニルシクロヘキサジエン-1, 4 17. 12gとを、酢酸300ml及びエタノール300mlの混合溶媒中で、攪拌下に115°Cに加熱しながら24時間反応させた。反応終了後、冷水で冷却し、ガラスフィルターで濾過し、濾過物をメタノール、酢酸エチル、THF及び石油エーテルで洗浄し、真空

乾燥を約2時間行って黄橙色の固体19.46gを得た。



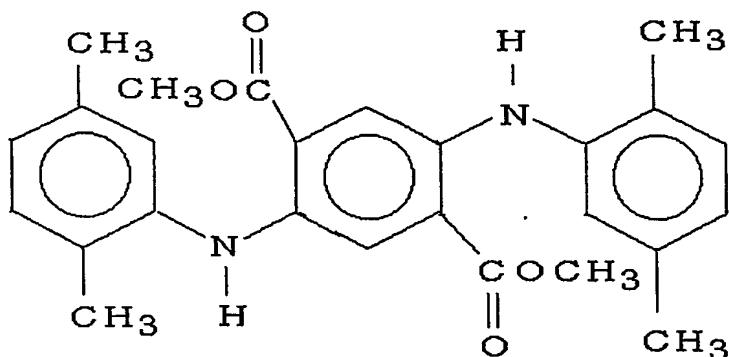
前記黄橙色の固体のIRチャート図（図5）及びNMRチャート図（図6）から、この黄橙色の固体は、式（10）で示す構造を有する化合物であると同定した。



次いで、式（10）で示される2,5-ジアミノ-1,4-ジメチルカルボニルシクロヘキサジエン-1,4 19.46gを、o-ジクロロベンゼン中、硫酸（20滴）の存在下に、160°Cで1時間攪拌しながら脱水素反応を行った。反応後、

冷水で冷却してから、ガラスフィルターで濾過し、濾過物をメタノール洗浄、及び石油エーテルで洗浄してから乾燥すると、橙色の固体 12.36 g を得た。

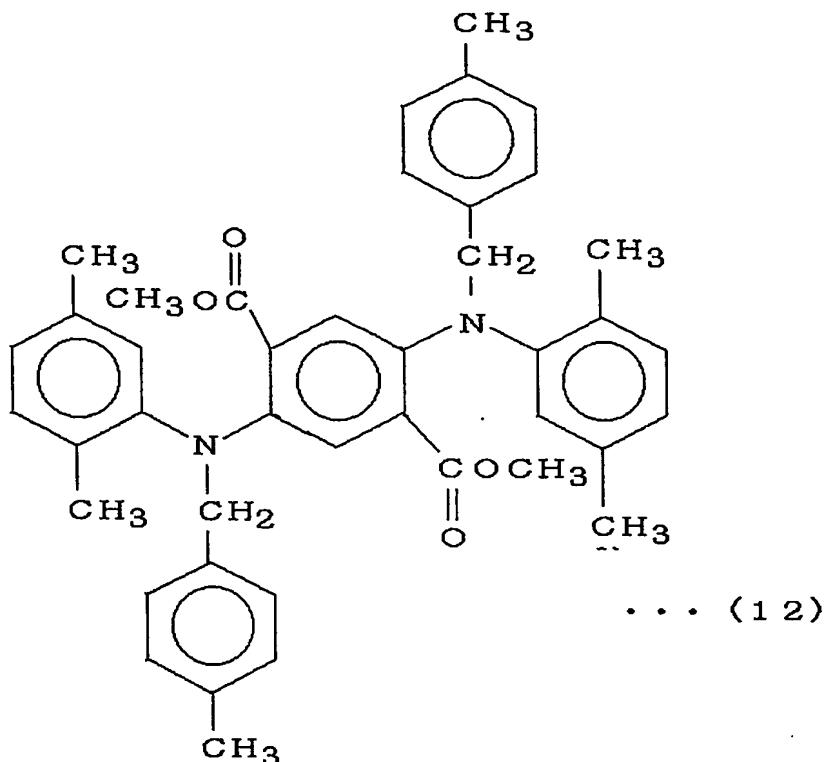
この橙色をした固体の IR チャート図（図 7）及び NMR チャート図（図 8）から、この固体は式（11）で示される構造を有する化合物であると同定した。



… (11)

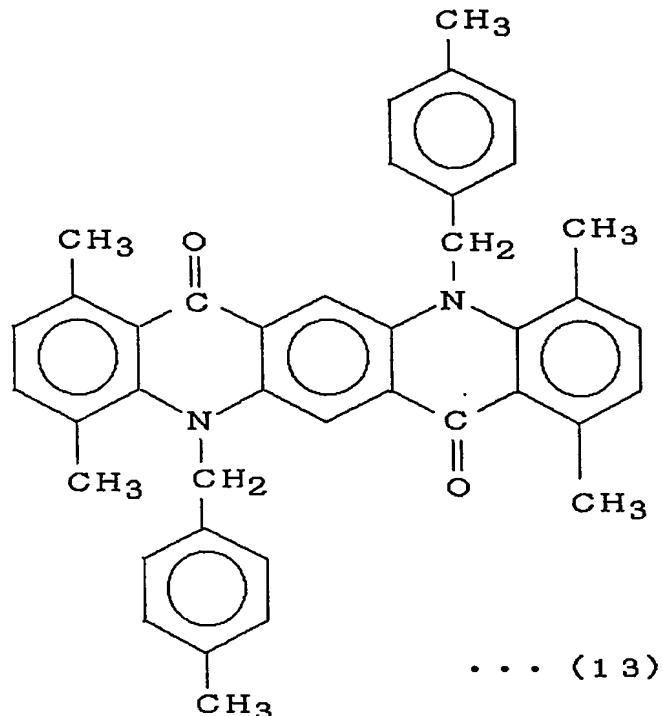
式（11）で示される固体 3 g と 4-クロロメチルトルエン 5.9 g とを、 DMF 200 ml 及び α -クロロキシレン 5.9 g の混合溶媒中で、攪拌下に、 160 °C に 2 時間加熱して反応させた。反応生成物を二日間放冷静置し、エバポレータで 60 ~ 70 °C に加熱しながら溶媒を蒸発させ、得られた固体をクロロホルム 200 ml 及び水 200 ml と混合し、クロロホルム層を分別して取り出し、30%苛性ソーダ水溶液で中和し、水洗を 2 回行い、ボウ硝で乾燥し、濾過し、得られる固形分を石油エーテルで洗浄し、乾燥することによって淡橙色の固体 0.45 g を得た。

この淡橙色をした固体の IR チャート図（図 9）及び NMR チャート図（図 10）から、式（12）で示す構造を有する化合物であると同定した。



前記式（12）で示されるところのメチルベンジル化体0.45gを、o-ジクロロベンゼン100mL中で、p-トルエンスルホン酸0.80gの存在下に、攪拌しつつ160℃に加熱しながら20時間反応させた。反応終了後、放冷した反応生成液から溶媒をエバポレータで除去し、得られた固形分をメタノール洗浄し、さらに石油エーテル洗浄し、黒色固体0.05gを得た。

この黒色をした固体のIRチャート図（図11）及びNMRチャート図（12）から、この固体を式（13）で示される目的化合物であると同定した。



混合キシレンに前記式（13）で示される目的化合物を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図13に示した。

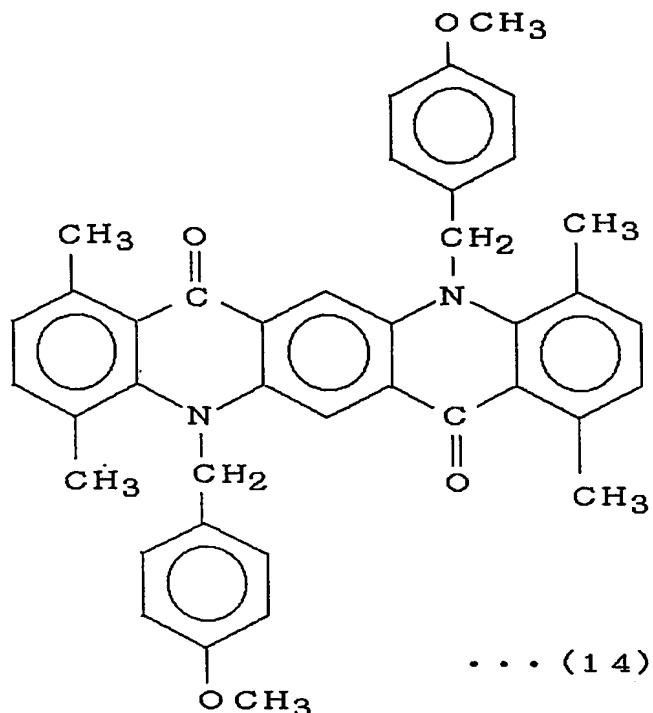
測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365 nm
蛍光開始波長	400 nm
蛍光終了波長	700 nm
スキャンスピード	240 nm/分
励起側スリット	5.0 nm
蛍光側スリット	5.0 nm
ホトマル電圧	700 V

図13から判るように、この実施例で得られた目的化合物は、400～600 nmに蛍光発光が見られる。つまり、516.2 nmに赤発光のスペクトルピークが認められ、この赤発光のスペクトルピークは長波長側に長いテイルを有している。また、481 nmに緑発光のスペクトルピーク及び449.4 nmに青発光のスペクトルピークを有しているので、長波長側に長い裾野を有する赤発光スペクトルピークと相俟って、全体として白色発光となっていた。

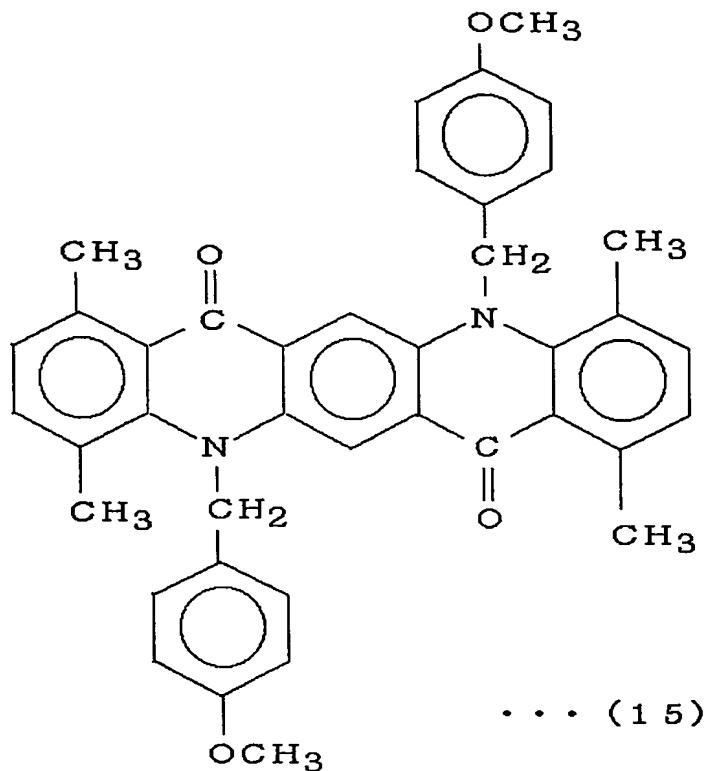
(実施例2)

式(11)で示される固体6 gと4-メトキシベンジルクロリド13.06 gとを、DMF 300 ml中で、攪拌下に、160°Cに20時間加熱して反応させた。反応生成物を室温にまで放冷した後、エバボレータで60～90°Cに加熱しながら溶媒を蒸発させ、得られた粘稠物をメタノールに溶解し、濾過し、次いでメタノールを蒸発させ、クロロホルムで抽出し、抽出液に30%苛性ソーダ水溶液で中和し、水洗を2回行い、ボウ硝で乾燥し、濾過し、得られる固形分を石油エーテルで洗浄し、濾過し、乾燥することによって黄土色の固体0.87 gを得た。この黄土色をした固体は、式(14)で示す構造を有する化合物(メトキシベンジル置換体)であった。



前記式（14）で示されるところのメトキシベンジル置換体0.87gを、o-ジクロロベンゼン150ml中で、p-トルエンスルホン酸1.48gの存在下に、攪拌しつつ160℃に加熱しながら20時間反応させた。反応終了後、放冷した反応生成液から溶媒をエバボレータで除去し、得られた固形分をメタノール洗浄し、さらに石油エーテル洗浄し、赤みがかった黒色固体0.23gを得た。

この黒色をした固体のIRチャート図（図14）及びNMRチャート図（15）から、この固体を式（15）で示される目的化合物であると同定した。



混合キシレンに前記式(15)で示される目的化合物を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図16に示した。

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365 nm
蛍光開始波長	400 nm
蛍光終了波長	700 nm
スキャンスピード	2400 nm/分
励起側スリット	5.0 nm
蛍光側スリット	5.0 nm
ホトマル電圧	700 V

図16から判るように、この実施例で得られた目的化合物は、400～650 nmに蛍光発光が見られる。つまり、495.4 nmのピークから650 nmにかけて面積の大きな裾野ピークがあり、また、463 nmに青発光のスペクトルピークを有しているので、全体として白色発光となっていた。

産業上の利用性

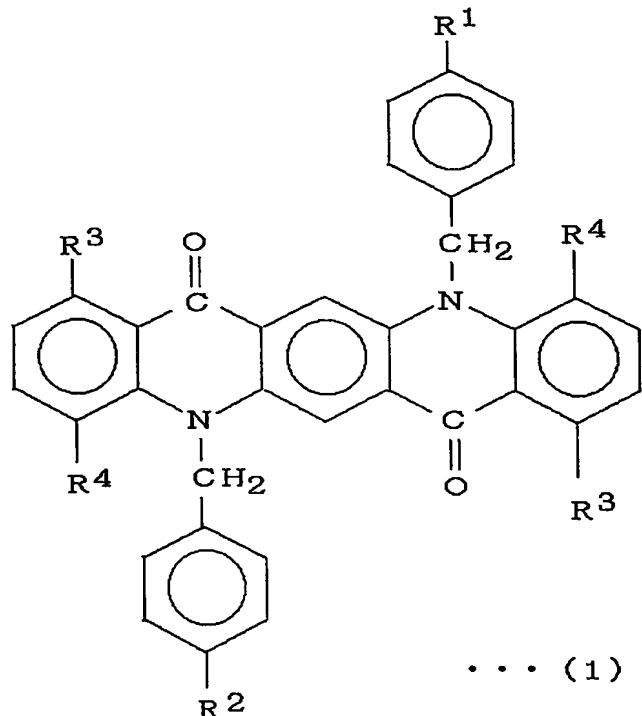
この発明によると、単一物質でありながら400～650 nmの蛍光発光領域を有する白色発光可能な白色有機蛍光化合物を提供することができ、この白色有機蛍光化合物を利用して有機EL素子、ディスプレイ、照明装置等により白色に発光させることができる。

又、この白色有機蛍光化合物は、プリズムを用いて分光することにより青発光、赤発光及び緑発光が可能な発光素子にすることもでき、さらに、カラーフィルターを用いてフルカラーの表示をすることもでき、LCDのバックライト等にも使用されることができる。

請求の範囲

1. 式(1)で示される白色有機蛍光化合物。

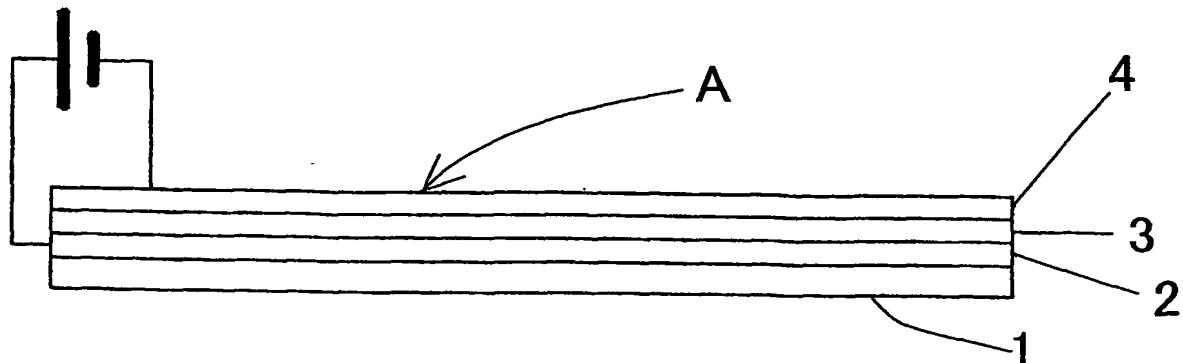
【化1】



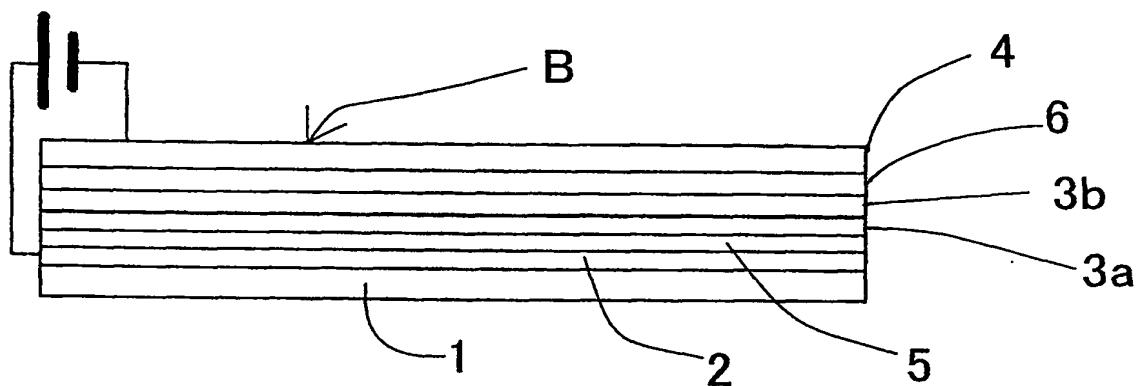
(但し、R¹ 及びR² は、アルキル基又はアルコキシ基を示し、互いに同一であつても相違しても良い。R³ 及びR⁴ は、アルキル基を示し、互いに同一であつても相違しても良い。)

2. 前記R¹ 及びR² が炭素数が1～5の低級アルキル基であり、前記R³ 及びR⁴ が、炭素数が1～5の低級アルキル基又は炭素数が1～5の低級アルコキシ基である前記請求項1に記載の白色有機蛍光化合物。

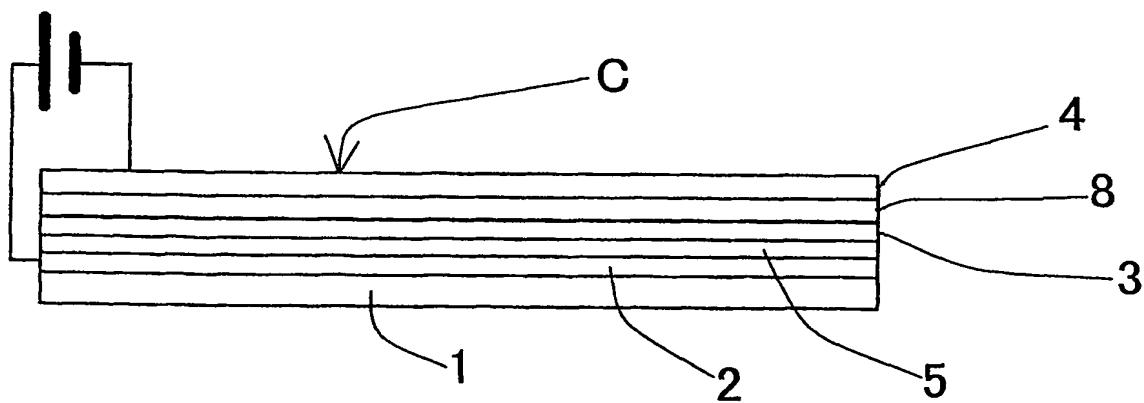
【図1】



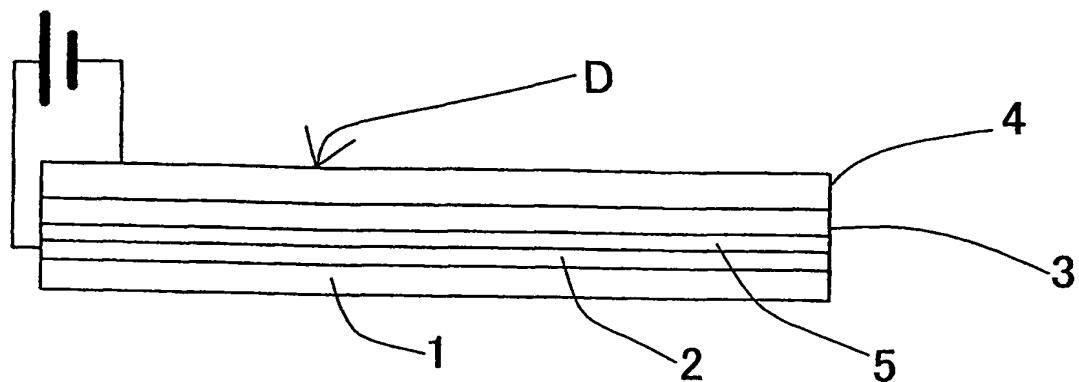
【図2】



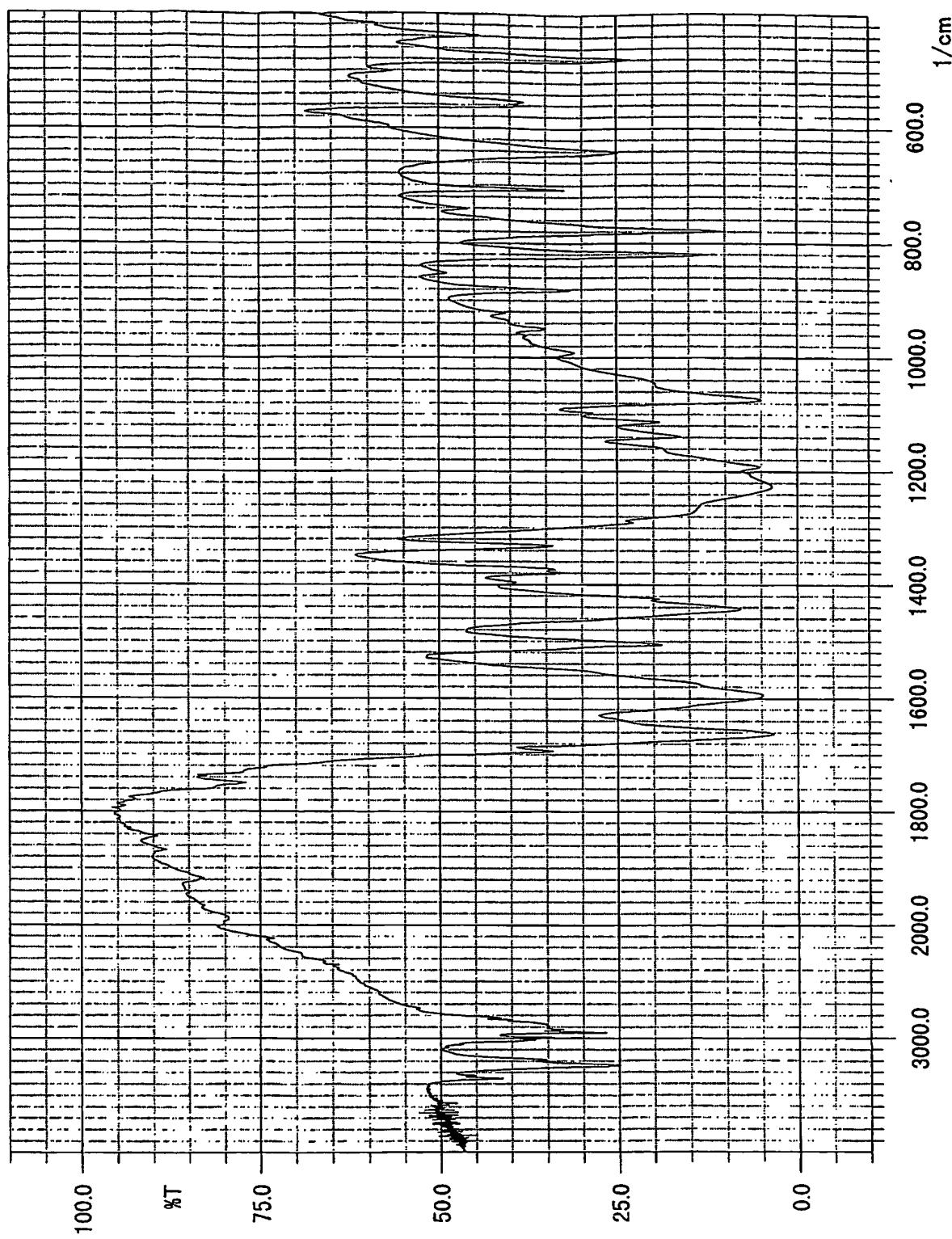
【図3】



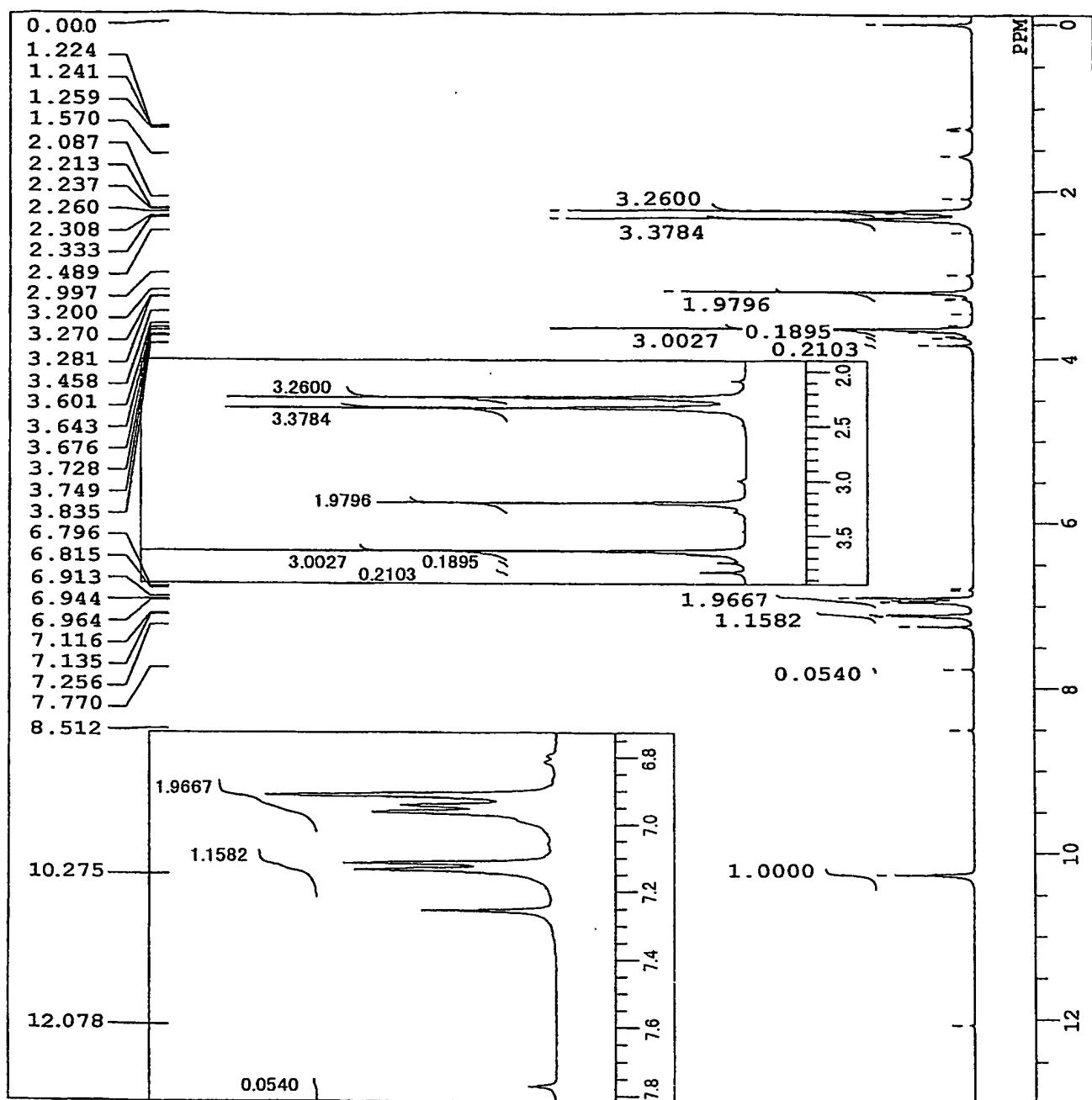
【図 4】



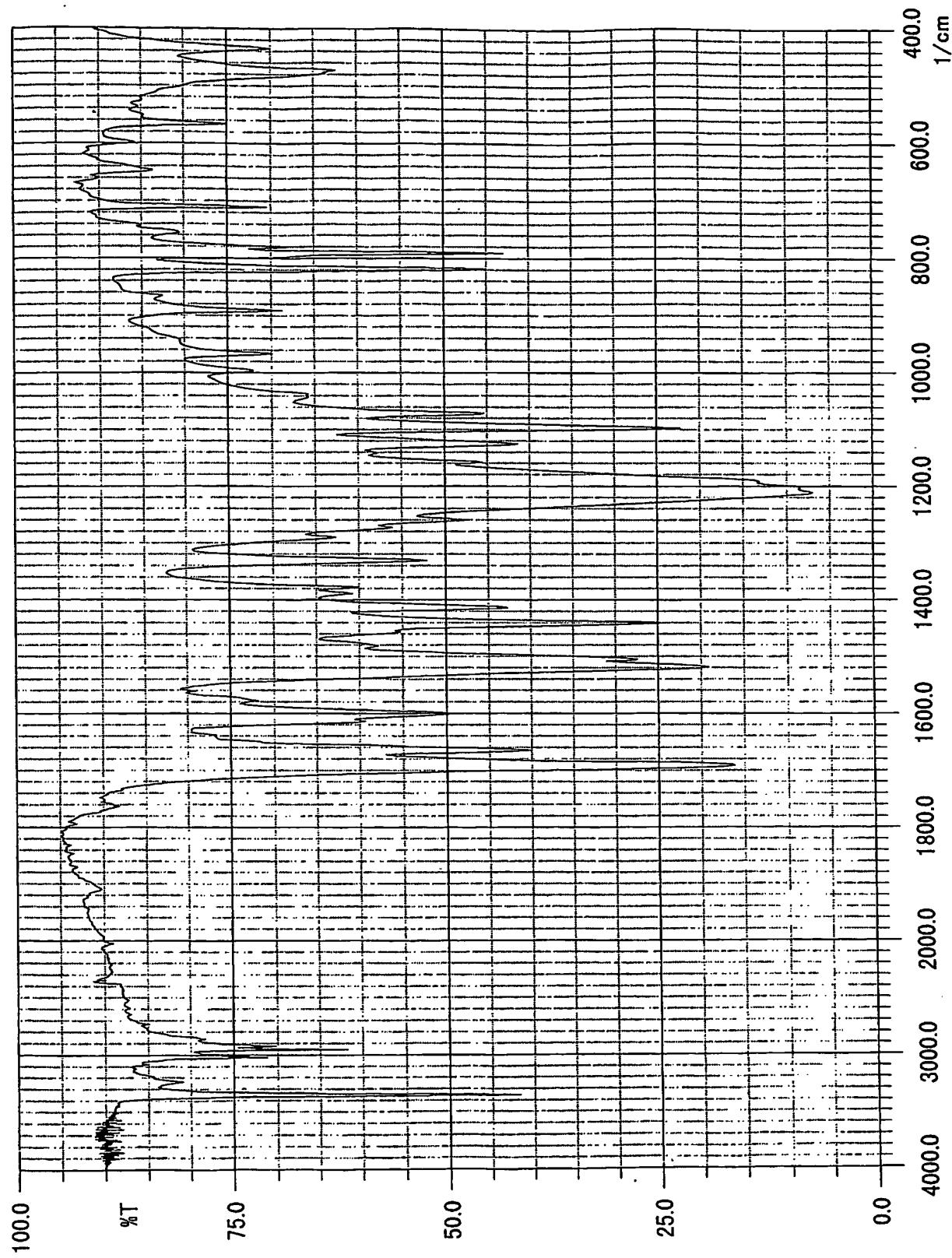
【図 5】



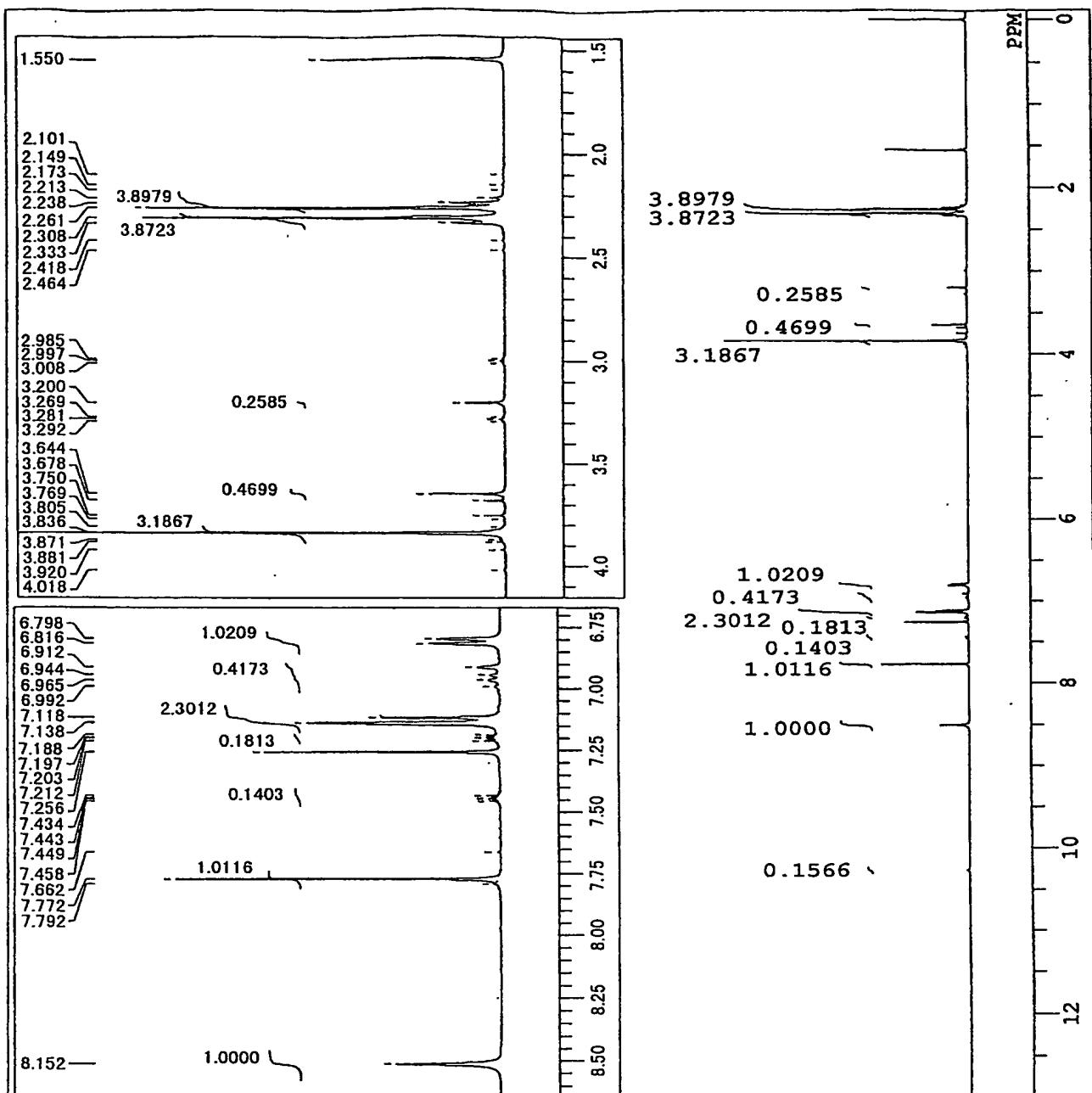
【図6】



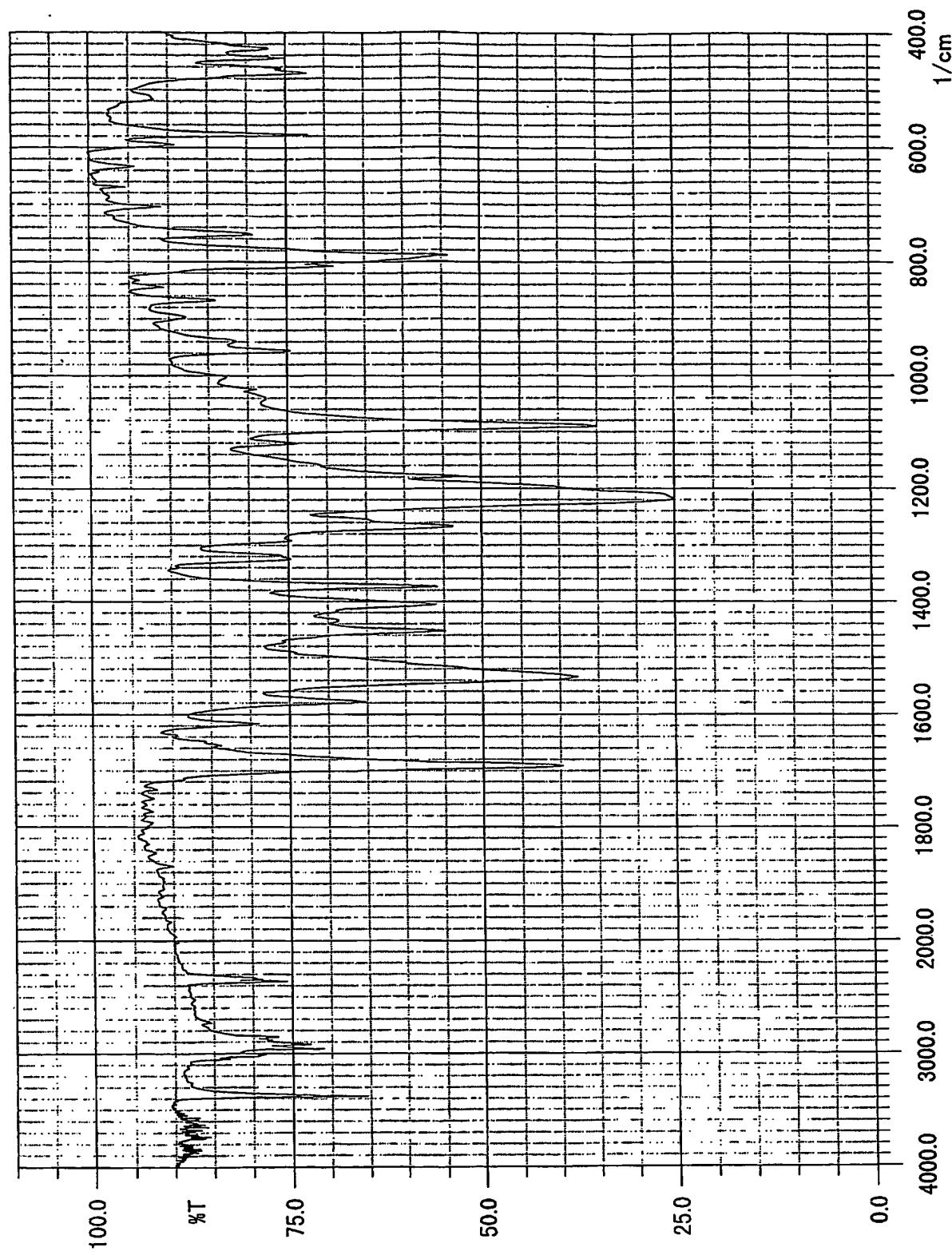
【図 7】



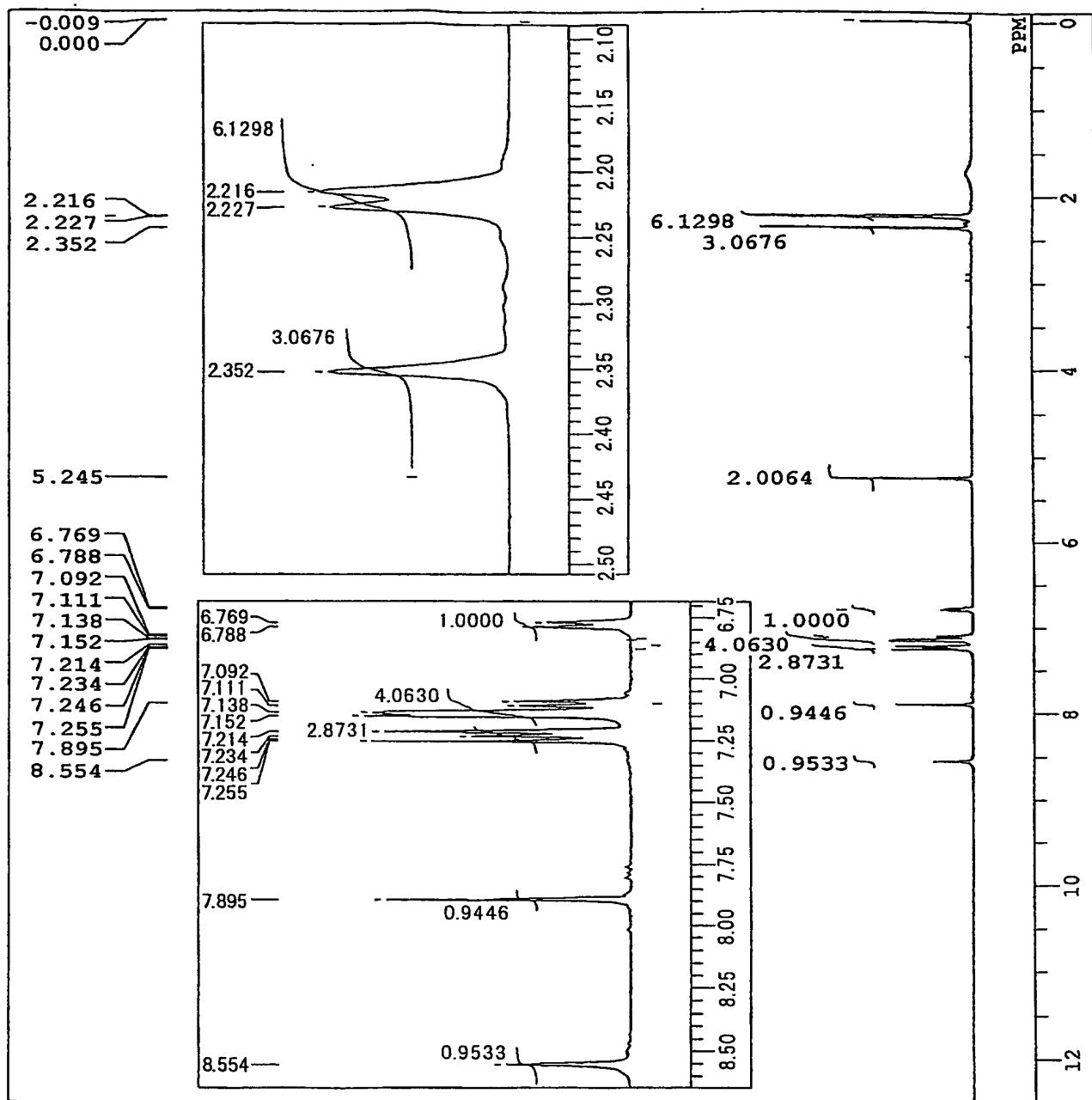
【図8】



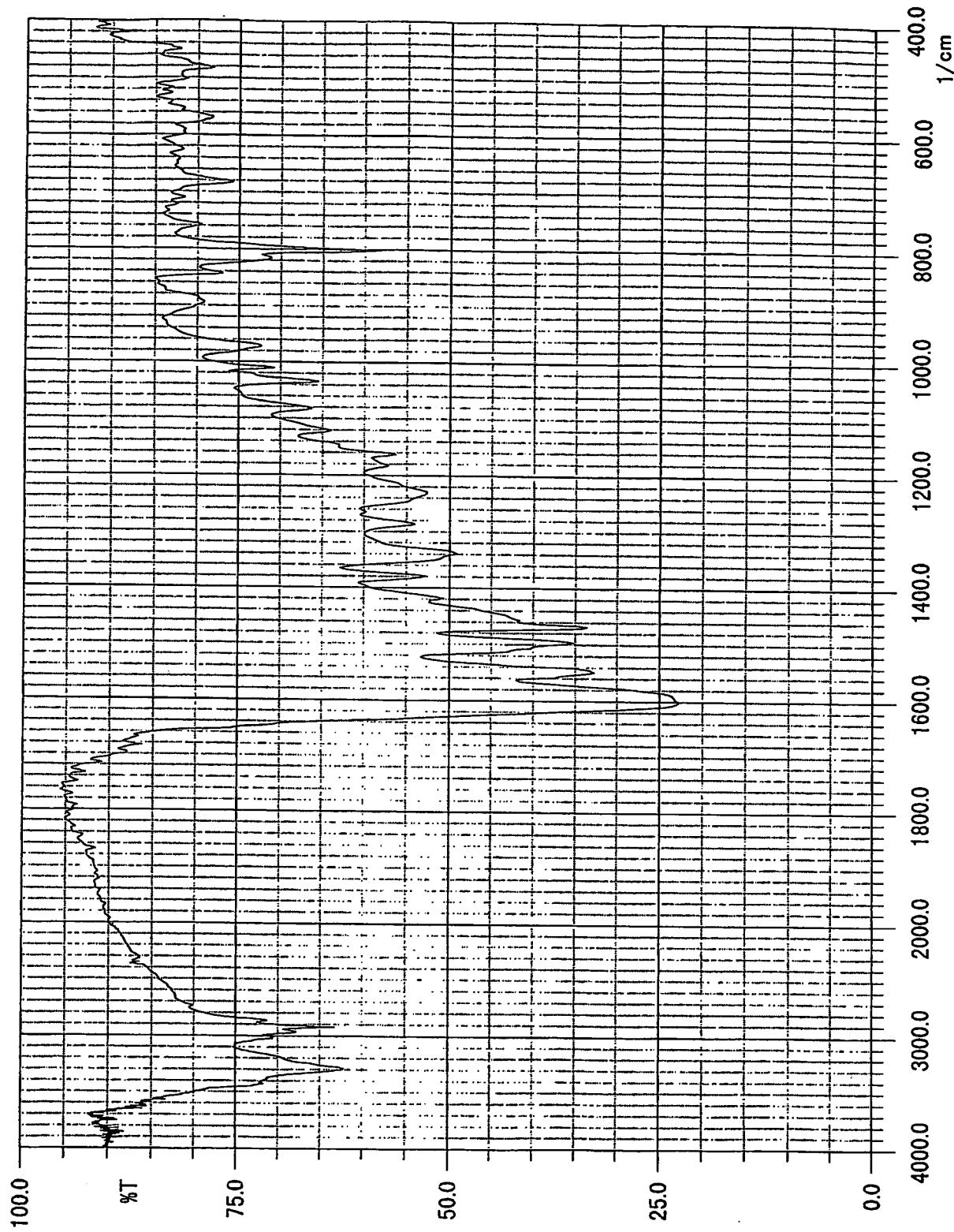
【図9】



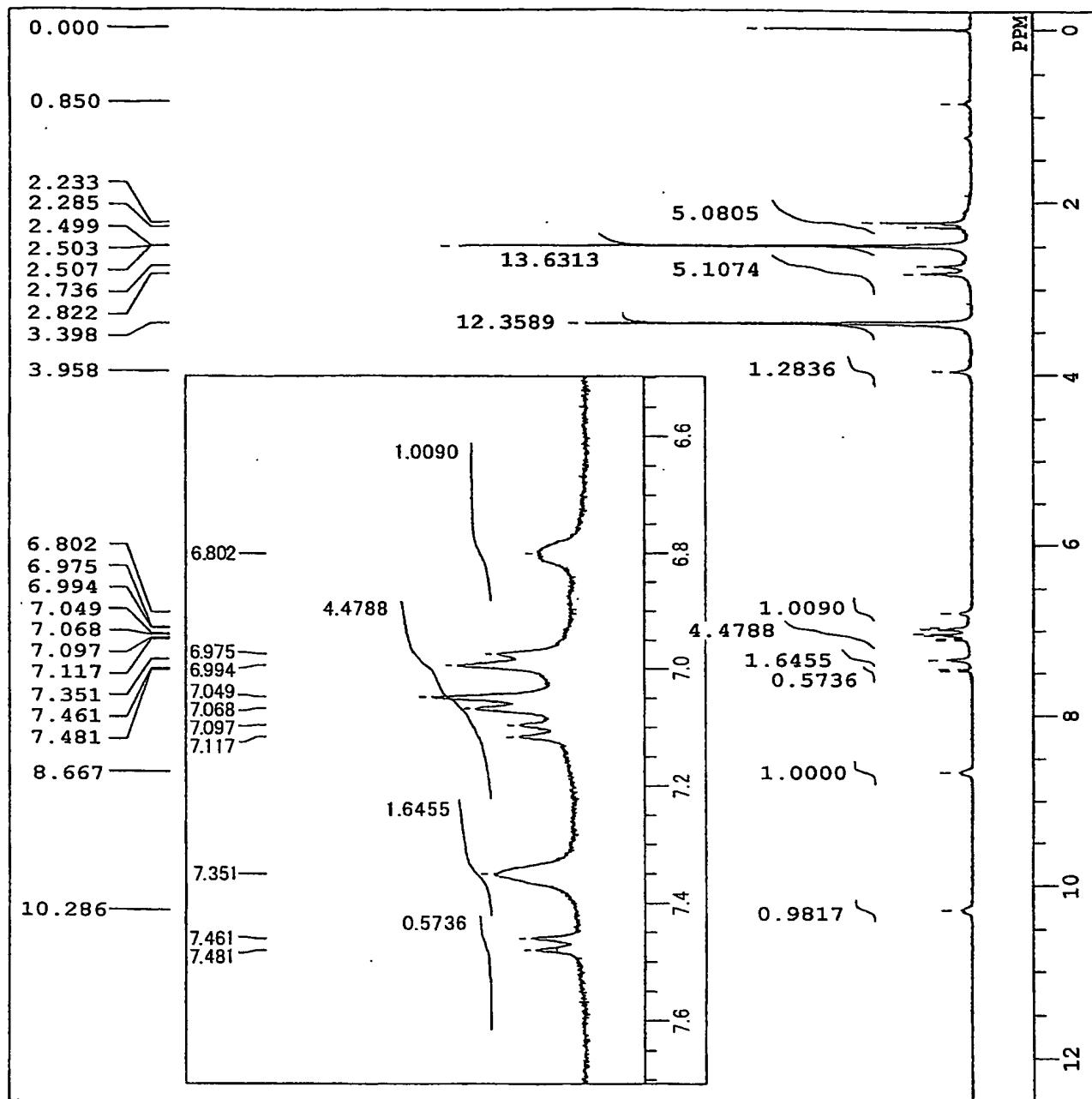
【図10】



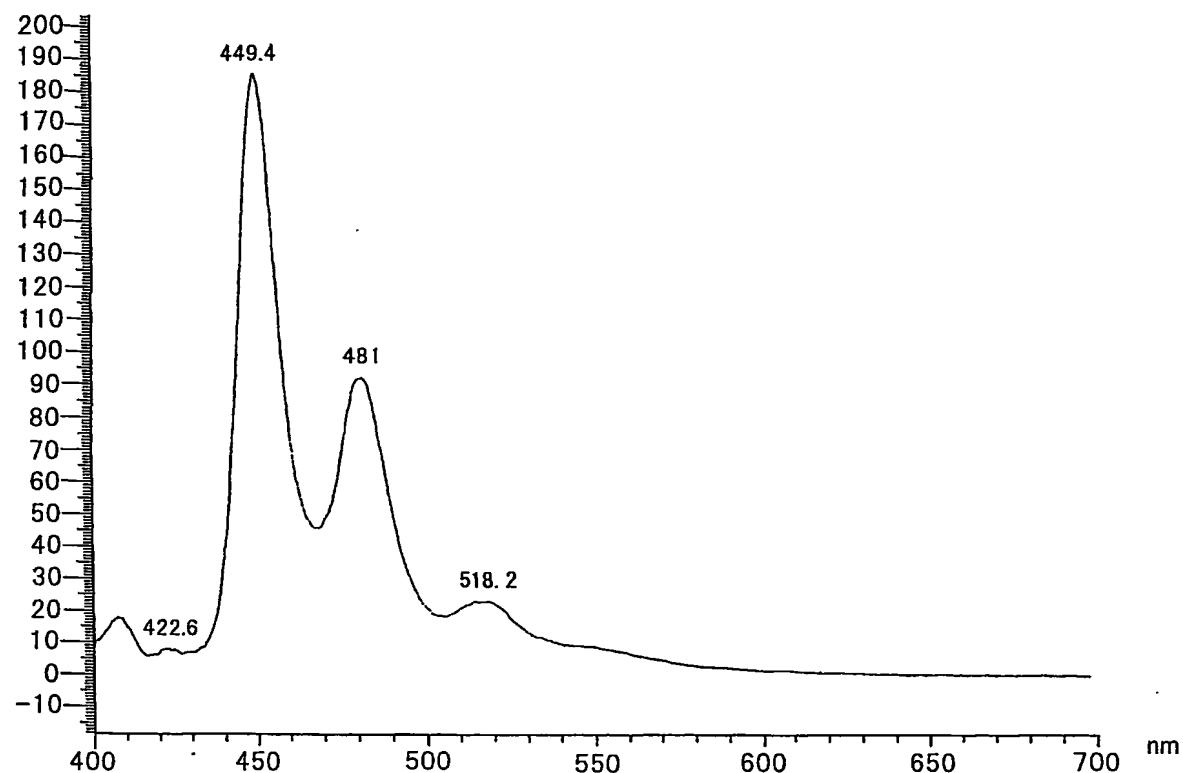
【図11】



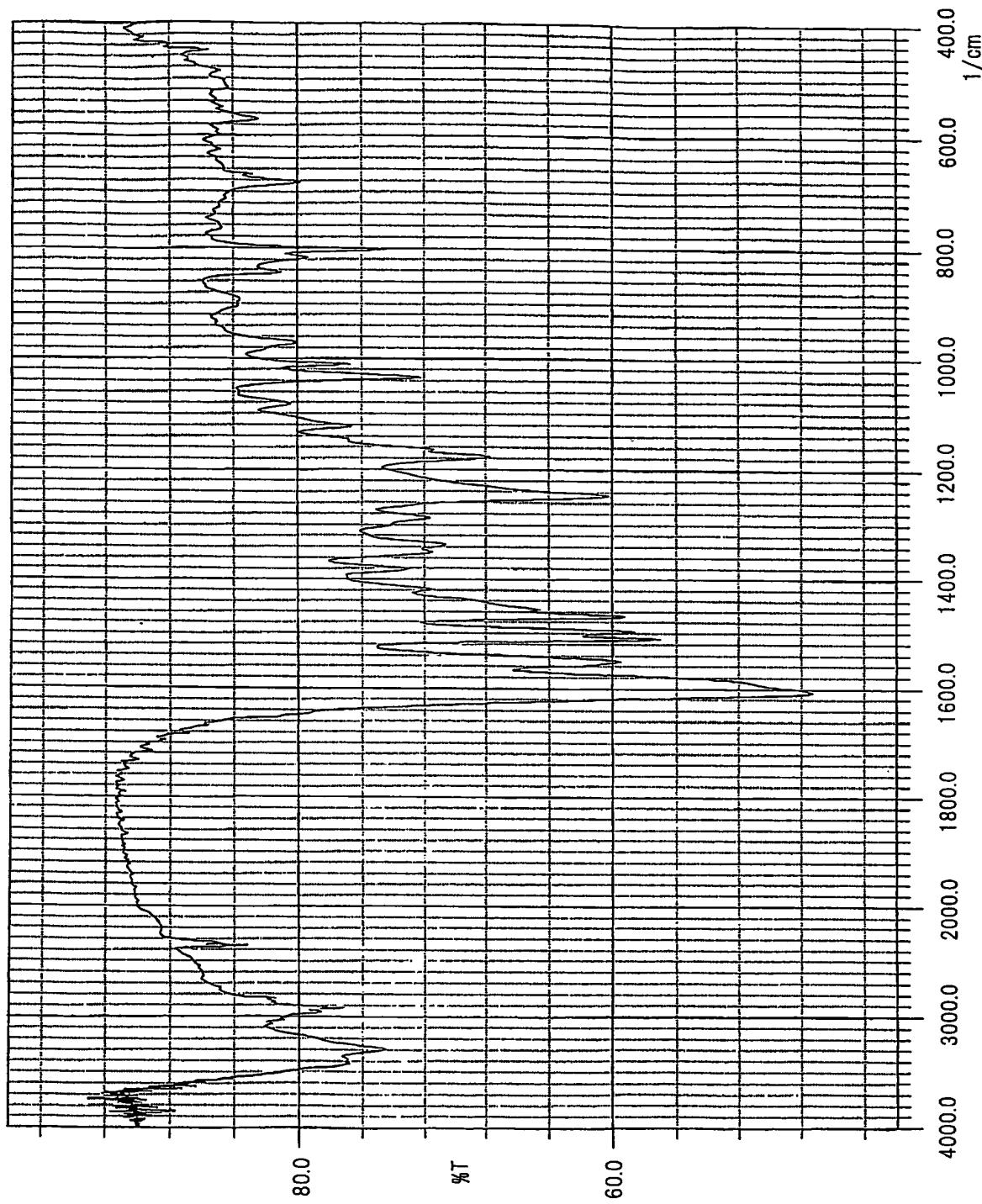
【图 12】



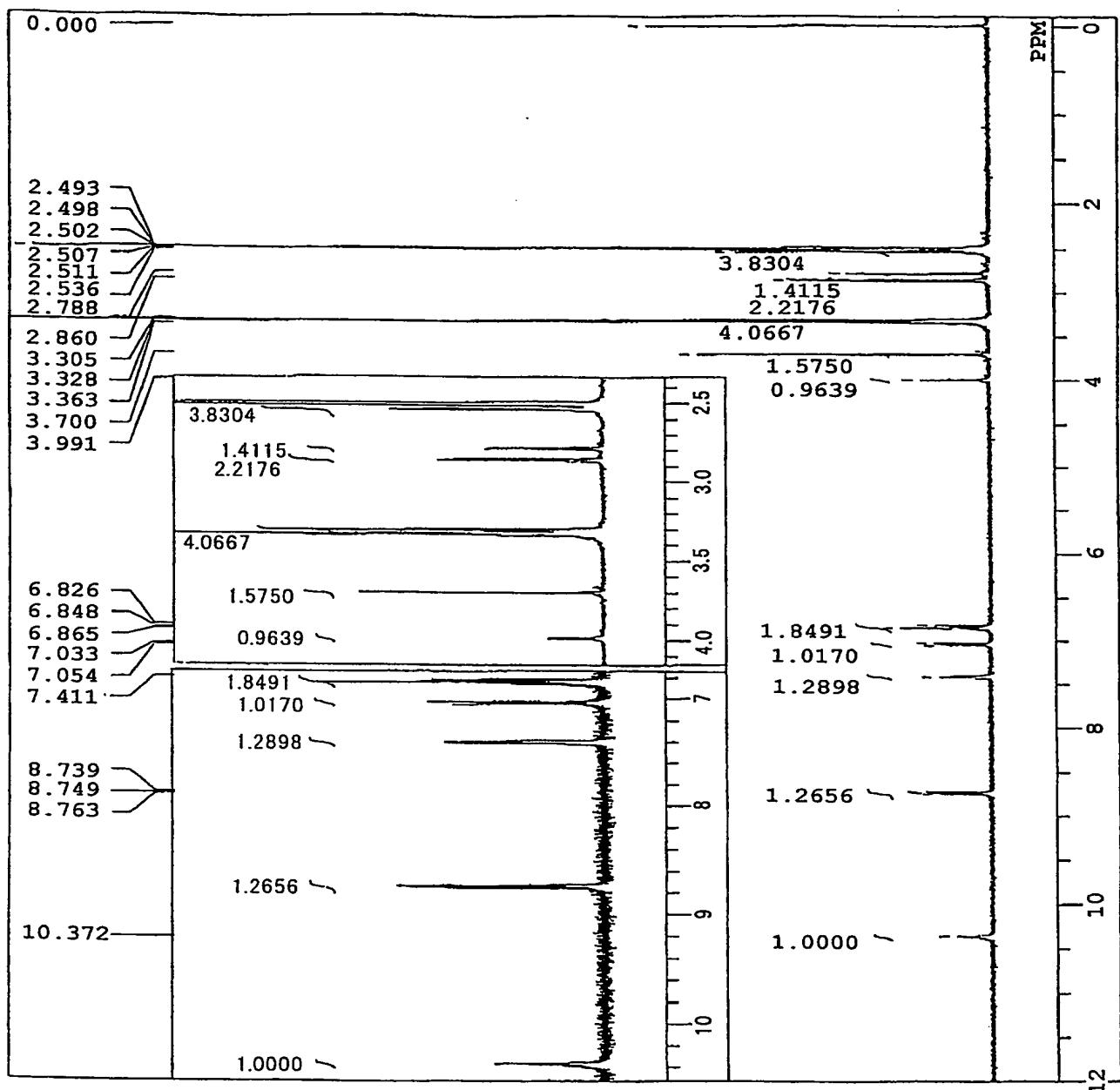
【図13】



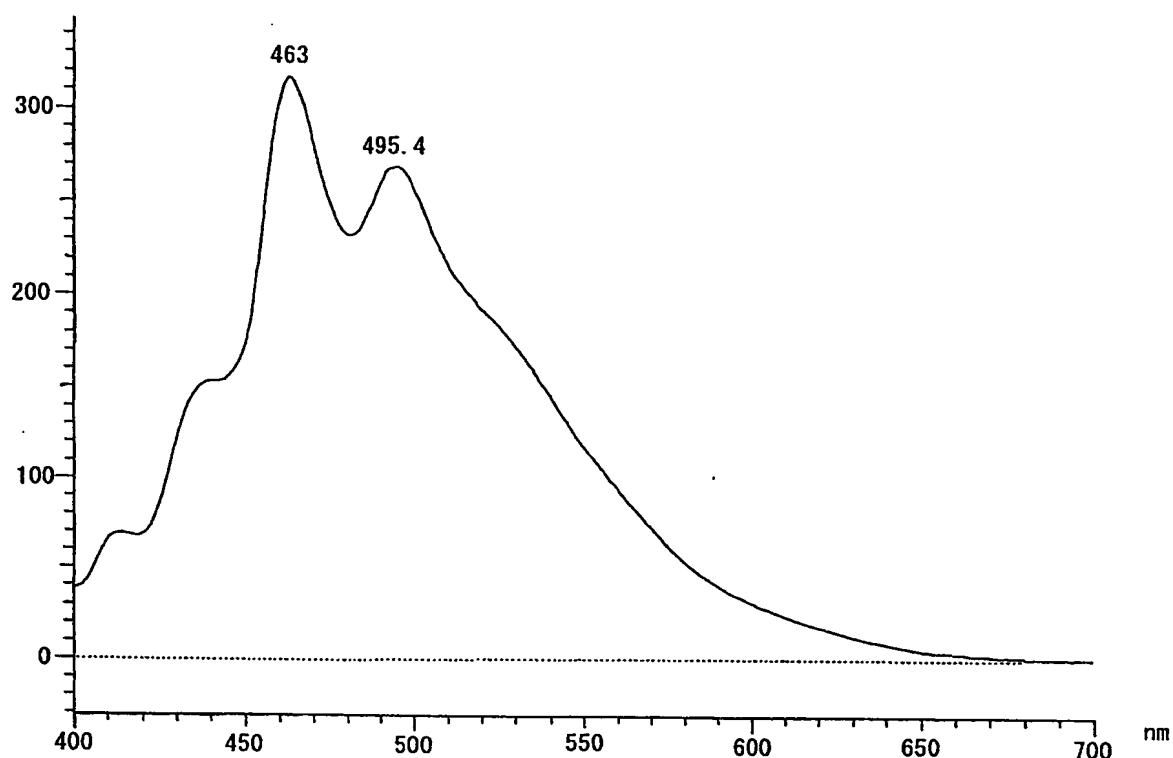
【図14】



【习15】



【図16】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07D471/04, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07D471/04, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-256168 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text (Family: none)	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2004 (05.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07D471/04, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07D471/04, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-256168 A (東洋インキ製造株式会社) 2002.09.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.2004

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

内藤 伸一

印

4P 8615

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.